研究論文

Zn 浸出残渣酸化鉄の精製と磁化特性及び 精製酸化鉄を原料とした Mn-Zn フェライトの合成

大友 崇穂*, 古谷 奈穂**, 小池 一男*, 田口 昇*

Effect of Heating Temperature for Fusion on Purification of the Raw Iron Oxide from the Zinc Leach Residue,
and the Synthesis of Mn-Zn Ferrite used Resultant Purified Iron Oxide.

Takaho OTOMO[†], Naho FURUTANI^{††}, Kazuo KOIKE[†] and Noboru TAGUCHI[†]

Synopsis

The purification of raw iron oxide obtained from iron precipitation of the Zinc leach residue using the recrystallization method with $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ flux and magnetic properties of $\text{Mn}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{Fe}_2\text{O}_4$ synthesized from resultant iron oxide has been investigated.

The main purposes of present study are to decrease the heating temperature as much as possible for reduction of the purifying energy cost, and to examine effects of decrease in heating temperature on iron oxide morphology and removal of Zn, S, As, and effect of iron oxide purity on magnetic properties of $\text{Mn}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{Fe}_2\text{O}_4$ synthesized from resultant iron oxide.

The main results obtained as follow :

- (1) Morphology of purified iron oxide is returned gradually from hexagon crystals pseudo-particles of original raw material as heating temperature is decreased.
- (2) From removal of Zn, S and As, heating temperature is possible to decrease from 1573K to 1273K.
- (3) Purity and magnetic properties of iron oxide have nearly no influence on magnetic properties of synthesised $\text{Mn}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrite.

Key Words : Iron Oxide, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ Flux, Purification, Magnetic Property, Mn-Zn Ferrite

1. はじめに

亜鉛湿式製錬における硫酸浸出残渣の脱鉄処理（ヘマタイト法）で得られる酸化鉄（以後原鉱と略す）は不純物としてかなりの Zn, S, As を含んでいる。そのため、販路が制限され、一部はセメント原料への添加材として安価で販売しているものの、大半は廃坑に山積みされているのが現状である。したがって、その有効活用と販路拡大が経済的および環境保全の面で重要である。

著者らは、これらの不純物を除去精製し、高純度酸化鉄を造ることが出来れば、例えばフェライト磁性材料の原料への活用など未利用資源の有効利用として有意義と考えた。

これまで報告されている酸化鉄の高純度化には $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系フラックスによる浸出法¹⁾と溶融再結晶法²⁾がある。そのうち特に有力と思われた後者の方法を採用し、原鉱/フラックス ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) の所定の混合比（酸化鉄比と略す）における酸化鉄の高純度化に及ぼす溶融加熱温度・冷却条件等の影響³⁾、フラックスとしての $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{B}_6\text{O}_{10}$ の効果お

よび Zn, S, As の含有量が精製酸化鉄の磁化特性（飽和磁化、帯磁率、保磁力）に及ぼす影響⁴⁾、さらに原鉱の事前水洗と精製コストの低下を目的とした $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 添加量の低減（酸化鉄比の増大）が酸化鉄精製に及ぼす影響、また精製酸化鉄を原料とした Mn-Zn フェライト磁性材料の合成とその磁化特性を調べた⁵⁾。

その結果、フラックスとしては $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ を用い、溶融加熱温度 1573K、酸化鉄比 70/30 および事前水洗を行わない条件で、S, As が 99.9% 以上、Zn が 95% 除去できることがわかり、また精製酸化鉄の磁化特性は As の含有量によって特に悪い影響を受けることを明らかにした。

なお、事前水洗を行わない理由は原鉱の事前水洗がその後の酸化鉄精製で S の除去を低下させるためである⁶⁾。

本研究は、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ の低減⁷⁾につづいて、さらに酸化鉄精製のエネルギーコストの低減化を図る目的で、溶融加熱温度をできるだけ下げることとし、その温度低下が酸化鉄の高純度化に及ぼす影響、また原鉱および原鉱を水洗したままの酸化鉄および精製酸化鉄を原料として合成した Mn-Zn フェライトの磁化特性を調べ、原料の酸化鉄純度がフェライトの磁化特性に及ぼす影響を調べた。

2. 実験方法

2.1 原鉱

原鉱の化学組成を Table 1 に示す。表中の S と記載したものは硫化物中の S で、 SO_3 は硫酸塩中の S を示している。

2.2 原鉱の精製

平成 12 年 10 月 17 日受付

* 秋田大学工学資源学部環境物質工学科

〒010-8502 秋田市手形学園町 1-1

** KK アクティス

〒812-0016 福岡市博多区博多駅南 1-3-1

† Department of Materials-process Engineering & Applied Chemistry for Environments, Faculty of Engineering and Resource Science, Akita University, 1-1, Tegata-Gakuen-cho, Akita 010-8502

†† KK.ACTIS, 1-3-1, Hakata-Eki-Minami, Hakata-Ku, Fukuoka 812-0016

Table 1 The chemical composition of raw material produced in the residue treatment process to precipitate iron.

(mass%)						
T.Fe (Fe ₂ O ₃)	Zn	S	As	K	CaO	SO ₃
52.17 (74.59)	0.60	4.49	1.51	1.64	0.94	11.1

酸化鉄比70/30⁶⁾の試料10gをPtるつぽに入れ、赤外線加熱炉で大気中で加熱した。加熱速度は1073Kまでは1.67K/s、その後0.17K/sとして、所定の温度に加熱し、600s保持後0.17K/sの速度で973Kまで冷却し、のち炉冷した。冷却時フラックスへの酸化鉄の溶解度の低下で、過剰の酸化鉄を晶出させた。その溶融物をPtごと温10%-HNO₃に浸漬し、フラックス部を溶解し、不溶の酸化鉄をろ過分離したのち水洗・乾燥した。

原鉱、事前水洗したままおよび各温度で精製した酸化鉄の表面観察はEPMA (Electron Probe Microanalyzer)、不純物の定量はICP (Inductively Coupled Plasma) 発光分析法などで行った。

2. 3 磁化特性試験

前報^{5), 6)}と同様に、各種酸化鉄の磁化曲線は約0.1gの試料について、印加された磁場の強さHと磁化の強さMとの関係で調べた。その曲線から、磁化特性を示す飽和磁化(σ)、帯磁率(χ)および保磁力(iHc)を求めた。

磁化測定はVSM (Vibrating Sample Magnetometer, VSM-3型、東英工業社製)で行った。なお、酸化鉄(多くは α -Fe₂O₃)の磁化には、高磁場が必要で1.194x10³A/mまでの磁場で測定を行った。

2. 4 Mn-Zn フェライトの合成

原鉱そのままと事前水洗⁶⁾を行った酸化鉄および1473K、酸化鉄比70/30の条件で精製した各酸化鉄を原料として、普遍的なMn_{0.95}Zn_{0.05}Fe₂O₄フェライト(磁心材料)の合成を行った。

ソフトフェライトは損失を低下させるため、比抵抗が低く、ヒステリシスによる損失が少なく、初透磁率が大きく効率をあげるため飽和磁化が大きい磁性材料が望ましい。また、通常、仮焼成の後、粉碎してフェライトを焼成するが、本研究ではリサイクルした酸化鉄利用の基礎実験として仮焼成せず、そのまま下記のようにフェライトの合成を試み、MnとZnの比率も

Table 2 The yield ratio of purified iron oxide at various temperature.

Heating Temp. (K)	Yield ratio (%)
1573	94.3
1523	94.6
1473	96.4
1423	96.6
1373	96.7
1323	97.2
1273	97.5
1223	97.7
1173	97.9
1123	98.1
1073	98.5

一定として実験を試みた。

合成は、まず酸化鉄:12.9938g, MnO₂:26.0433g, ZnO:1.0032gを秤り、メタノールを添加して混合したのち15φmm x 10mmに加圧成形した。その成形試料を電気炉で1,373K、2時間、N₂雰囲気下で焼成したのち573Kまで炉冷後空冷した。得られた合成フェライトについて磁化測定と生成化合物のX線回折を行った。化合物の同定はASTMカードによった。

3. 実験結果

3. 1 酸化鉄の表面形態と回収率

原鉱とそれを水洗したものおよび異なる溶融加熱温度で精製された酸化鉄の代表的な二次電子像による表面形態と回収率をそれぞれFigure 1, Figure 2, Table 2に示す。

原鉱と水洗された原鉱は目視では赤みを帯びており、検鏡下での表面形態は細かい粒子が凝集したとみられる擬似粒子からなり、精製酸化鉄は灰白色で光沢を示し、1573K a), 1473K b), 1373K c)では全て六角結晶、1273K d), 1173K e)では六角結晶と擬似粒子の混晶で、加熱温度が低められるほど擬似粒子量が増し、1123K f)では全てが元の原料の擬似粒子に戻ること示している。

また酸化鉄の回収率は加熱温度の低下で上昇することを示す。この上昇はNa₂B₄O₇-Fe₂O₃二元状態図⁹⁾から、溶融温度が低められるとフラックスに溶けないで懸濁している酸化鉄が増し、

P : Pseudo-particle

a) Raw material, b) Washed raw material

Figure 1 Scanning electron micrographs of raw material and washed raw material.

Table 3 The content of Zn, S, As and the removal ratio of purified iron oxide at various heating temperature.

Materials	Elements (ppm)					
	Zn		S		As	
	Cont.	R.R	Cont.	R.R	Cont.	R.R
R.I.O	6000		44900		5100	
W.R.O	2576	57.0	39100	16.7	5771	-12%
1573K	100	98.3	2~5	>99.9	<1	99.9
1523K	100	98.3				
1473K	200	96.7	7~20	99.9	30	99.4
1423K	200	96.7	<100	99.8	<100	<98
1373K	400	93.3	"	"	"	"
1323K	400	93.3	"	"	"	"
1273K	500	91.7	"	"	"	"
1223K	600	90.0	"	"	100	98
1173K	700	88.3	"	"	100	"
1123K	700	88.3	"	"	100	"
1073K	1100	81.7	300	99.3	400	92

Cont.: content, R.R: Removal ratio (%)

R. I. O: Raw iron oxide

W.R.O: Washed raw iron oxide

そのまま回収されるためと考えられる。

3. 2 酸化鉄中の Zn, S, As 含有量と除去率

原鉱, 事前水洗された原鉱および各温度で精製された酸化鉄の Zn, S, As 含有量と除去率を Table 3 に示す。

表から, 事前水洗によって Zn, S は低下し, As は逆に上昇している。回収率はそれぞれ 57%, 16.7%, -12% を示す。精製酸化鉄では加熱温度の低下に伴って低下し, 1273K では, Zn は 500ppm, S と As は 100ppm 以下となり, その除去率は Zn 91.7%, S と As は 99% 以上を示している。

Zn の除去が悪いものの, とくに重要な As 含有量が <100 ppm (フェライト製造現場での許容量) であることから, 加熱温度は 1273K まで下げることが可能であると考えられる。

また Figure 2 と Table 3 から, 精製後の酸化鉄の純度は粒子の組織形態すなわち六角結晶粒子の存在の有無あるいは量によって定性的に判断出来ることが分かった。

3. 3 磁化特性

3. 3. 1 精製酸化鉄の磁化特性

各加熱温度による精製酸化鉄の代表例として, 1573K, 1273K, 1173K, 1073K における磁化曲線をそれぞれ Figure 3-a)~d) に示す。またこれらの曲線から計測された各加熱温度にお

Figure 2 Scanning electron micrographs of purified iron oxide at various heating temperature.

Table 4 Magnetization characteristics by VSM of purified iron oxide at various heating temperature.

Materials	H.T(K)	σ (emu/g)	χ (emu/g·Oe)	iHc (kOe)
R.I.O		0.201	1.36×10^{-5}	1.50
P.I.O	1573	0.364	1.66×10^{-5}	0.12
"	1523	0.365	1.61×10^{-5}	0.10
"	1473	0.365	1.66×10^{-5}	0.42
"	1423	0.291	1.61×10^{-5}	0.43
"	1373	0.300	1.55×10^{-5}	0.62
"	1323	0.291	1.57×10^{-5}	0.67
"	1273	0.243	1.44×10^{-5}	0.90
"	1223	0.243	1.49×10^{-5}	1.38
"	1173	0.265	1.49×10^{-5}	1.52
"	1123	0.246	1.50×10^{-5}	1.87
"	1573	0.245	1.32×10^{-5}	2.85
Fe ₂ O ₃		0.360	1.90×10^{-5}	—

R.I.O : Raw iron oxide

P.I.O : Purified iron oxide

H.T : Heating temperature

ける飽和磁化 (σ), 帯磁率 (χ), 保磁力 (iHc) を Table 4 に示す。それらから加熱温度の低下により, σ はわずかに低下し, χ はほとんど変わらない。iHc は上昇することを示し, とくに 1273K 以下で著しい。これは酸化鉄純度の低下によると考えられ, 磁性材料の原料としては好ましくないように思われる。

Table 5 Zn, S, As contents of iron oxide and magnetization characteristics of synthesized Mn_{0.95}Zn_{0.05}Fe₂O₄ ferrite from resultant iron oxide.

	Content (ppm)			Magnetization characteristics of ferrite		
	Zn	S	As	σ (emu/g)	χ (emu/g·Oe)	iHc (kOe)
R.I.O	6000	44900	5100	75.36	1.38×10^{-4}	0
W.R.I	2576	39100	5771	85.26	1.37×10^{-4}	0
P.I.O	200	<100	<100	90.04	1.38×10^{-4}	0
(1473K)						
P.I.O	500	<100	<100	82.16	1.96×10^{-4}	0
(1273K)						
P.I.O	1100	300	400	83.04	1.53×10^{-4}	0
(1073K)						

3. 3. 2 合成された Mn_{0.95}Zn_{0.05}Fe₂O₄ フェライトの磁化特性

原鉱と水洗原鉱および 1473K, 1273K, 1073K の加熱温度で精製された酸化鉄を原料として合成された Mn_{0.95}Zn_{0.05}Fe₂O₄ フェライトの磁化特性を Table 5 に示す。これらフェライト中には前報⁶⁾と同じで, 大部分を占める (Zn, Fe, Mn) O·(Fe, Mn)₂O₃ と僅少の ZnMn₂O₄ が化合物として存在していた。なお, 合成フェライト中の不純物元素の確認は行わなかった。

表から, 飽和磁化値 (σ = emu/g) の場合, 原鉱からの合成フェライトはもっとも低い 75.36 で, 1473K 精製からのものは 90.04 でもっとも高い。水洗, 1273K および 1073K 精製からのもの

Figure 3 Magnetization curves of purified iron oxide at various heating temperature (raw material/flux = 70/30).

のは82.16~85.26を示し、ほとんど差が見られない。帯磁率値 ($\chi = \text{emu/g} \cdot \text{Oe}$) の場合、各フェライトとも $1.37 \times 10^{-4} \sim 1.96 \times 10^{-4}$ で差が無く、保磁力値 ($iH_c = \text{kOe}$) の場合は全てのものが零となっており、原料の純度がフェライトの磁化特性にほとんど影響を示さないことがわかった。

すなわち、フェライトの原料となる酸化鉄の純度が低いと、とくにその保磁力値に悪影響をもたらすものの、それを原料にして $\text{Mn}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{Fe}_2\text{O}_4$ フェライトに合成されると、原料酸化鉄の低磁化特性がフェライトの高磁化特性によって相殺されるため、酸化鉄の純度の影響が認められなくなったものと考ええる。

また、酸化鉄 (Fe_2O_3) は非磁性体であるので、 $1.194 \times 10^3 \text{ A/m}$ までの高磁場で測定を行ったことに踏襲して、フェライトの磁化曲線の測定も同じ高磁場で行っており、相殺という点で問題を残している。フェライトの磁化特性はもっと低磁場での測定が課題であると考ええる。

以上の結果、原鉱の高純度化のための溶融加熱温度は1273K まで下げることが可能であること、また酸化鉄の純度が低いとその磁化特性に悪影響をもたらすものの、 $\text{Mn}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{Fe}_2\text{O}_4$ フェライトに合成されると、酸化鉄の純度と磁化特性がフェライトのそれに影響を及ぼさないことが認められた。

このことはフェライト磁性材料の原料とするための原鉱の精製が意味のないことと思える。

しかし、そのフェライト磁性材料のその後のリサイクルなどを考えると、環境保全に悪影響を及ぼすとみられる、とくに磁性材料の原料となる酸化鉄の精製による As の低減は重要な課題であると考ええる。

また、精製によって除去された As を含んだ HNO_3 溶解液は、蒸発乾固されることによって As は難溶で安定な $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ 化合物^{6),7)} として存在しており、地上廃棄しても環境保全への問題はないものと考ええる。

4. 結 論

亜鉛浸出残渣の脱鉄処理 (ヘマタイト法) で得られる酸化鉄の $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ フラックスを用いた加熱溶融再結晶法による精製と得られた酸化鉄から合成された $\text{Mn}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{Fe}_2\text{O}_4$ の磁化特性調べた。

本研究の目的は精製エネルギーコストの低減のため、溶融加熱温度を出来るだけ下げること、そしてその低下が精製酸化鉄の結晶形態、Zn, S, As の除去、および合成された $\text{Mn}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{Fe}_2\text{O}_4$ の磁化特性に及ぼす酸化鉄の純度の影響を調べることにあり。次のような結果が得られた。

- 1) 精製された酸化鉄の表面形態は加熱温度が低められると六角結晶から元の原料の擬似粒子に漸次戻る。
- 2) Zn, S, As の除去からみて、加熱温度は1573K から1273K まで下げることが可能である。
- 3) 精製酸化鉄の純度と磁化特性はそれを原料として合成された $\text{Mn}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{Fe}_2\text{O}_4$ フェライトの磁化特性にほとんど影響を及ぼさない。

文 献

- 1) 工藤節子・水渡英明：鉄と鋼，76，515 (1990)
- 2) Iida, S and Tasaki, A : J. Phys. Soc. Japan, 18, 1148 (1963)
- 3) 大友崇穂・田口昇：資源と素材，107，995 (1991)
- 4) 田口 昇・大友崇穂・小池一男・永田秀樹：資源と素材，110，227 (1994)
- 5) 田口昇・大友崇穂・小池一男：資源と素材，112,263 (1996)
- 6) 大友崇穂・田口昇・古谷奈穂・菅井幹夫・小池一男：資源と素材，115，43 (1999)
- 7) 西村忠久，戸沢一光：日本鉱業会誌，100，1138 (1984)